

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-95522  
(P2000-95522A)

(43)公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	
G 0 1 J 1/02		G 0 1 J 1/02	C
H 0 1 L 37/00		H 0 1 L 37/00	
// H 0 1 L 31/0264		31/08	M

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-169336  
(22)出願日 平成11年6月16日(1999.6.16)  
(31)優先権主張番号 特願平10-181733  
(32)優先日 平成10年6月29日(1998.6.29)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005049  
シャープ株式会社  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
(72)発明者 中西 健司  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
(72)発明者 荻本 泰史  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
(74)代理人 100103296  
弁理士 小池 隆彌

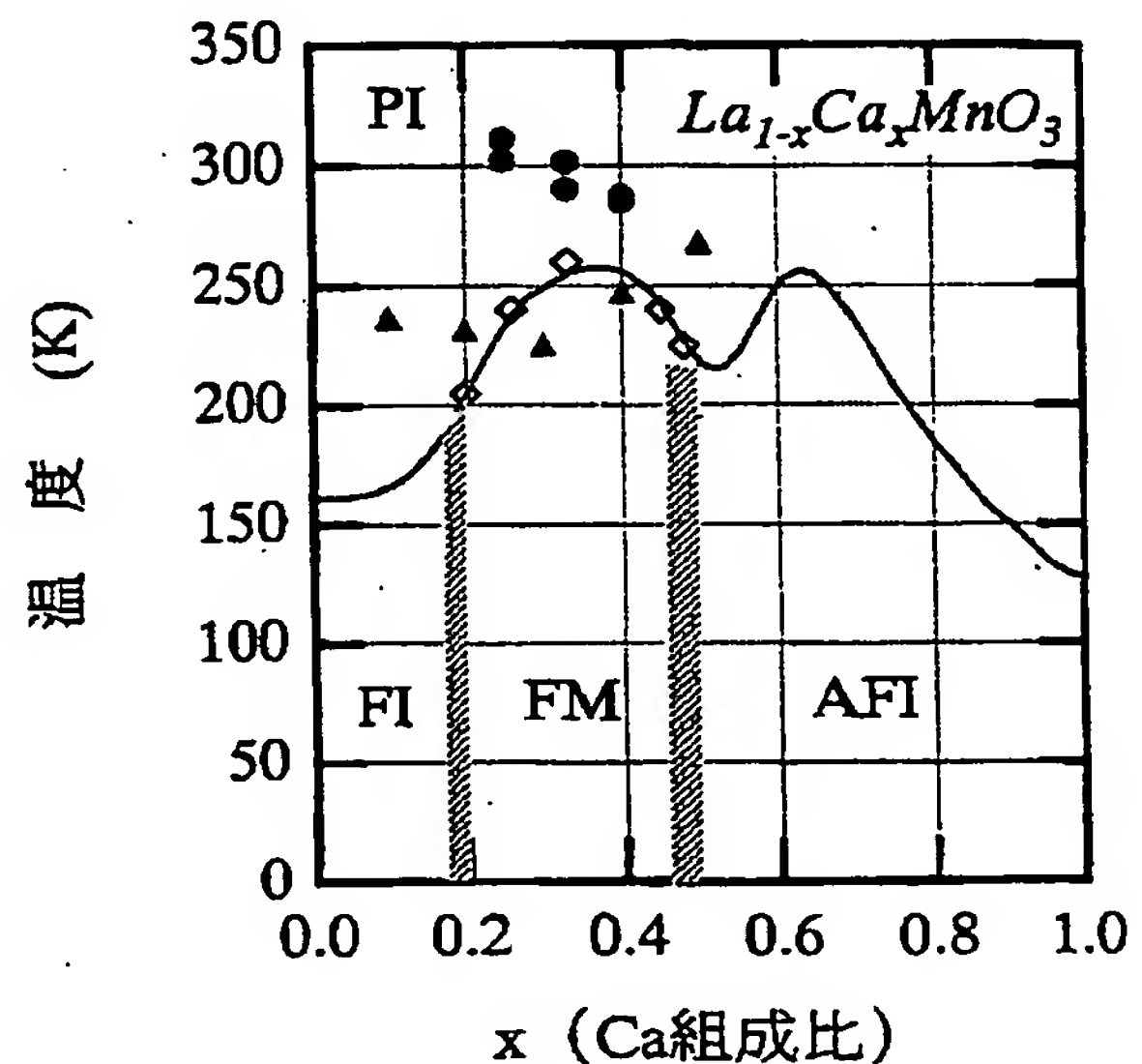
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜、その製造方法及びそれを用いた赤外線検出素子

(57)【要約】

【課題】 電子冷却温度範囲においても、使用可能となるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜、及びそれを用いた高感度な赤外線検出素子を得る。

【解決手段】 CaまたはSr元素およびLa、Mn、Oの元素を含むペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜において、電子冷却温度範囲内に金属-絶縁体相転移温度が存在することを特徴とし、さらに、前記薄膜がゾル-ゲル法にて作製されたペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であることを特徴とし、前記薄膜を用いて、赤外線検出素子を提供することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CaまたはSr元素およびLa, Mn, Oの元素を含むペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜において、電子冷却温度範囲内に金属-絶縁体相転移温度が存在することを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項2】 CaまたはSr元素およびLa, Mn, Oの元素を含むペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜において、その構成元素であるO元素の拡散抑制により、O元素の組成比が膜内で均一であることを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項3】 請求項1乃至2記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Ca組成比xが0.1-0.2の領域で、かつ電子冷却温度範囲内に、金属-絶縁体相転移が起こることを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項4】 請求項1乃至2記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Ca組成比xが0.1-0.5の全領域で、前記構成元素のO組成比 $3+\delta$ を制御することにより、電子冷却温度範囲内に、金属-絶縁体相転移が起こることを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項5】 請求項1乃至2記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $La_{1-y}Sr_yMnO_{3+\delta}$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Sr組成比yが0.05-0.185の領域で、かつ電子冷却温度範囲内に、金属-絶縁体相転移が起こることを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項6】 請求項1乃至2記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $La_{1-y}Sr_yMnO_{3+\delta}$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Sr組成比yが0.185-0.25の領域で、構造相転移が起こらないことを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項7】 前記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜がゾルゲル法により作製された薄膜であることを特徴とする請求項1乃至6記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項8】 前記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜が、該ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜作製の工程として、急速熱処理（ラピッドサーマルアニーリング）工程を用いて作製された薄膜であることを特徴とする請求項1乃至6記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜。

【請求項9】 請求項1乃至2記載のCaまたはSr元

素およびLa, Mn, Oの元素を含むペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法であって、少なくとも酸素過剰状態とする雰囲気下での急速熱処理製造工程を用いることを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項10】 前記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法において、急速熱処理工程を複数回繰り返すことを特徴とする請求項9記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項11】 請求項10記載の急速熱処理工程を複数回用繰り返すペロブスカイト型マンガン酸化物の製造方法において、2回目以降の処理温度を1回目の処理温度よりも低く設定することを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法。

【請求項12】 請求項9乃至11記載の急速熱処理工程を用いるペロブスカイト型マンガン酸化物の製造方法において、徐冷温度を9℃/分以下とすることを特徴とするペロブスカイト型マンガン酸化物の製造方法。

【請求項13】 読み出し回路と、検出器部分からなる熱型（ボロメータ型）赤外線センサにおいて、該検出器部分のボロメータ膜に請求項1乃至8のいずれかに記載のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜を用いることを特徴とする赤外線検出素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属-絶縁体相転移を示すペロブスカイト型結晶構造をもつマンガン酸化物薄膜に関するものであり、さらには、これらの材料系を用いた製造方法、高感度で有効波長の広い熱型遠赤外線センサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】古くから知られる金属-絶縁体転移（モット著、金属と非金属の物理、丸善、小野、大槻共訳、平成9年第2刷発行）のように、抵抗率が大きく変化する材料系は、多様な応用が期待され、さまざまな研究がなされてきた。高温超電導体、あるいは $V_2O_3$ などの遷移金属酸化物がその代表的なものである。前者は、ここ十数年間で材料が極めて高品質化され、その転移幅（抵抗変化の最大から最小までの90%の幅）は、0.1Kにも改善されている。しかしながら、その転移温度は $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ の $\sim 136K$ が最高で、まだ室温までには程遠い。また、後者は、1%程度Crをドーパした $V_2O_3$ のように室温付近に転移点をもち、2桁以上の抵抗率変化をもつものもあるが、その転移は一次的で大きなヒステリシスを持つ。

【0003】相転移点での大きな抵抗率変化を用いたデバイスのひとつに熱型遠赤外線検出素子がある。従来開発されてきた赤外線を検出する素子は、量子型素子と熱型素子とに大別される。量子型素子は、半導体の光伝導効果、光起電効果、光電磁効果等の内部量子効果を用い

るものであり、熱型素子は、赤外線を熱に変換したときに生じる温度変化を検出に用いるものである。

【0004】これらの赤外線検出素子は、電子機器間の信号伝送や人体検知をはじめ、調理品の加熱具合のモニター、医療診断、防犯・防災用センサ、熱管理、火山観測、地球環境観測、資源探査、宇宙観測等に幅広く用いられている。さらに近年は、赤外線からミリ波帯の中間の波長領域（極遠赤外線）を、通信へ応用する研究も活発に進められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記量子型赤外線検出素子は、検出できる赤外線の波長領域が用いる半導体によって限定されるため、使用できる波長領域が狭いという欠点があった。また、波長10 $\mu$ m程度の長波長の遠赤外線を検出するためには、半導体の禁制帯エネルギー幅あるいは不純物イオン化ポテンシャルを小さくする必要があり、熱励起によって半導体に発生するキャリアの増大を抑えるために、液体ヘリウム温度（4.2K）まで冷却しなければならないという問題点があった。また、熱型の素子は、有効波長領域は広いが、感度が低いという欠点があった。

【0006】そこで、最近、複合ペロブスカイト型マンガン酸化物が示す絶縁体-金属相転移（または半導体-金属相転移）を用いた赤外線検出素子の研究がおこなわれている（例えば97年秋期応用物理学学会学術講演会、講演予稿集p. 593）。複合ペロブスカイト型マンガン酸化物が示す絶縁体（または半導体）から金属への相転移は、温度変化に対して急峻であるため、赤外線検出素子の性能指数 $|d \log \rho / dT|$ （ $\rho$ は電気抵抗率、 $T$ は絶対温度）の値が、大きいことが特長である。さらに、入射赤外線に対して、広い有効波長域を有する。

【0007】しかしながら、通常の複合ペロブスカイト型マンガン酸化物で性能指数が高いのは低温域で、電子冷却ができる領域、さらには室温以上では性能指数が小さくなってしまふ。例えば、代表的なペロブスカイト型マンガン酸化物である $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ は、255Kでは性能指数が約0.16 $\text{K}^{-1}$ であるのに対して、340Kに転移点をもつ $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ では0.04、380Kに転移点をもつ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ では0.02まで下がってしまう。

【0008】そこで、本発明は、上記問題を鑑み、金属-絶縁体転移点をより高い温度に向上するために、キャリアを供給するアルカリ土類金属（Sr、Ca等）と酸素のドーピングについての研究を進め、従来での使用可能範囲より、高温で金属-絶縁体相転移が得られるマンガン酸化物薄膜を提供することを目的とする。

【0009】また、前記マンガン酸化物薄膜を得るための良好な製造方法を提供することを目的とする。さらには、前記のようにして得られたペロブスカイト型酸化物

薄膜を用いて、より検出感度を高めた非冷却もしくは冷却負荷の小さな赤外線センサを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願発明者らはペロブスカイト型マンガン酸化物を構成する元素であって、キャリアを供給するアルカリ土類金属（Sr、Ca等）と酸素のドーピングについての研究を進め、金属-絶縁体転移点が従来より、非常に高い温度範囲で得られるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜を見出した。

【0011】また、ゾル・ゲル法によって作製したペロブスカイト型酸化物薄膜が、従来の作製方法に比べてより高い転移温度を与えること、あるいは、金属-絶縁体転移領域が低ドーピング側にまで拡大することを見出した。

【0012】そこで、本願第1の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は、CaまたはSr元素およびLa、Mn、Oの元素を含むペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜において、電子冷却温度範囲内に金属-絶縁体相転移温度が存在することを特徴とする。

【0013】ここで、電子冷却温度範囲とは通常、ヘルチェ素子等を用いて行われる電子冷却方法により得られる温度範囲で、低温側は-60 $^{\circ}\text{C}$ より、高温側は0 $^{\circ}\text{C}$ 位までを指す。さらに、冷却のみならず、加温により室温程度までの温度を同様のにより得ることは可能である。

【0014】本願第2の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は、CaまたはSr元素およびLa、Mn、Oの元素を含むペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜において、その構成元素であるO元素の拡散抑制により、O元素の組成比が膜内で均一であることを特徴とする。

【0015】本願第3の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は、上記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\delta$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Ca組成比 $x$ が0.1-0.2の領域で、かつ電子冷却温度範囲内にて、金属-絶縁体相転移が起こることを特徴とする。このように構成することにより、室温あるいは、冷却負荷の小さなヘルチェ素子を用いて十分に動作させることが可能となり、性能指数の高い、高感度な赤外線センサを得ることができる。

【0016】本願第4の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は、ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\delta$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Ca組成比 $x$ が0.1-0.5の全領域で、前記構成元素のO組成比 $3+\delta$ を制御することにより、電子冷却温度範囲内にて、金属-絶縁体相転移がおこることを特徴とする。

【0017】本願第5の発明に係るペロブスカイト型マ

10

20

30

40

50



ンガン酸化物薄膜は、上記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Sr組成比yが0.05-0.185の領域で、かつ電子冷却温度範囲にて、金属-絶縁体相転移が起こることを特徴とする。

【0018】本願第6の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は、上記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のうち、その組成が $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ で示されるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜であって、Sr組成比yが0.185-0.25の領域で、構造相転移が起こらないことを特徴とする。

【0019】本願第7の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は、ゾルゲル法により作製された薄膜であることを特徴とする。この方法に作製された薄膜により、室温あるいは、冷却負荷の小さなペルチェ素子を用いて十分に動作させることが可能となり、きわめて安価に高感度な赤外線センサを供給することができる。

【0020】本願第8の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は、前記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜が、該ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜作製の工程として、急速熱処理（ラピッドサーマルアニーリング）工程を用いて作製された薄膜であることを特徴とする。このようにすることにより、製造が極めて短時間で完了し、製造プロセスの効率化ができることで、低価格化が可能な薄膜を提供することが可能となる。

【0021】本願第9の発明に係るペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法は、本願第1若しくは第2の発明に係るCaまたはSr元素およびLa、Mn、Oの元素を含むペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法であって、少なくとも酸素過剰状態とする雰囲気下での急速熱処理製造工程を用いることを特徴とする。さらに好ましくは、前記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法において、急速熱処理工程を複数回繰り返すことを特徴とする。

【0022】また、更なる発明においては、前記急速熱処理工程を複数回用繰り返すペロブスカイト型マンガン酸化物の製造方法において、2回目以降の処理温度を1回目の処理温度よりも低く設定することを特徴とする。

【0023】また、前記急速熱処理工程を用いるペロブスカイト型マンガン酸化物の製造方法において、徐冷温度を $-3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とすることも特徴とする。

【0024】そして、読み出し回路と、検出器部分からなる熱型（ボロメータ型）赤外線センサを構成するに当たり、検出器部分のボロメータ膜として、上記ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜を用いることにより、高性能な赤外線検出素子を提供することが可能となる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面を用いた実施形態により詳細に説明する。◆

<実施形態1>まず、本願第1の実施形態として、上記 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜をゾル・ゲル法により作製した場合の製造方法とその特性について述べる。本願のペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は正確に示すと、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ であり、 $\delta$ の値が諸条件により、 $-0.1$ から0の値を取り得るが、ここでは、説明を簡単にするために $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ と記載する。

【0026】ゾル・ゲル溶液は、ランタン、カルシウム、マンガンのオクタン系MOD法（有機金属堆積法）用各コート剤を所望の比率で混合させる。十分に均一になった混合液をスピンコーターをもちいて、酸化物基板上に回転塗布する。絶縁性基板には、格子定数および熱膨張率が $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜に近い材料、たとえば $\text{SrTiO}_3$ （100）を用いる。スピンコーターによる塗布条件としては、混合液を基板上に滴下後、500rpmで5秒間回転させた後、2000rpmで20秒間回転させる。混合液塗布後の基板は、混合液中の溶媒を除去するため、ドライオープンの中で、たとえば $120^\circ\text{C}$ で10分間乾燥させる。そして、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の有機成分を除去するため、ホットプレート上で基板を加熱する。たとえば、 $430^\circ\text{C}$ で10分間加熱する。

【0027】上記方法により、絶縁性基板上には、膜厚100~300nmの $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の非晶質薄膜が形成される。膜厚を更に厚くするためには、上記の回転塗布・乾燥・仮焼成の各工程を繰り返す。

【0028】 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 非晶質薄膜を結晶化させるために、RTA（Rapid Thermal Annealing）法による結晶化アニールをおこなう。RTA法は、ランプ加熱によって急速に試料を昇温させる方法で、結晶化の面内均一性に優れ、かつ高速処理が可能である。温度の測定は、プレート中央の温度を測定するように設置されたパイロメータによっておこなう。試料自身は透光性基板であるため、Siウェハー等の非透光性基板上に置き、該Siウェハーの温度をモニター温度として用いる。

【0029】アニール室にはガス導入口と排気口が付いており、ガス流量はマスフローメータで調節できる。また、排気口には圧力弁が設置されており、1気圧以上の圧力に達すると自動的に弁が開き、排気がなされる。本発明では、導入ガス種として、 $\text{N}_2\text{O}$ （亜酸化窒素）を用いたが、これはRTA法におけるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜を結晶化させる際、その構成元素であるO元素の抜けを抑制するために、酸素過剰状態雰囲気の状態を形成するためである。

【0030】ここで、本願の第2の発明にかかる酸素過剰状態でのRTA工程について、より詳細に説明する。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜は上述したように、正確には $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ であり、O元素の組成比の一部をなす $\delta$ が $-0.1\sim 0$ の範囲で変化し、特に、高温結晶化条件では、酸素不足状態で薄膜を形成し易いため、

薄膜中へ酸素を取り込ませるための有効なプロセスガスを選択することは非常に重要である。

【0031】ソル・ゲル法においては、酸素も含めてすべての構成元素が均質に存在するアモルファス状態（ゲル）が出発物質となる。温度を上昇させ、結晶化温度以上になると、核形成、結晶性長と、結晶化は急速に進む。この状態では、酸素は成長雰囲気と平衡を保って均質に分布する。しかし、その後の冷却課程において、雰囲気との平衡条件がくずれて酸素の移動がはじまると、酸素は表面や粒界、欠陥等を通して優先的に移動し、その分布は不均質になってしまう。よって、冷却時に、できるだけ酸素が移動できる時間を短くする目的で、急冷プロセスや窒素置換プロセスを採用したことにより、本願の薄膜が得ることが可能となった。

【0032】すなわち、まだ酸素が自由に動き回れ、均質な状態で存在しうる結晶化プロセスにおいて、より多くの酸素を取り込むことで金属-絶縁体転移温度を上昇させる。一方、一旦結晶化した後は、酸素の取り込みプロセスが表面や粒界、欠陥等を通して不均質に行われるため、できるだけ酸素と接する時間を短くする目的で急冷プロセスや窒素置換プロセスを採用したことにより、本願の薄膜がえられている。

【0033】そして、ここでは、 $O_2$ よりも酸化力が強く、 $O$ 元素の抜けを抑制する作用が高いため、結晶性の良い薄膜を形成させる事が可能であった $N_2O$ をプロセスガスとして用いた実施形態について説明する。

【0034】たとえば、図3に示すようにプロセスガスの導入ガス種によって、結晶化アニール後のX線回折強度が異なるという結果が得られた。すなわち、導入ガス種以外の処理条件はすべて同じにもかかわらず、プロセスガスとして $N_2O$ を用いた場合は、プロセスガスとして $O_2$ を用いた場合よりもX線回折強度が強くなり、優れた結晶性をもたらしている事が分かる。導入ガスとして、その他に、 $O_3$ 、 $O$ ラジカル、 $NO_2$ を用いることも可能であることは、言うまでもない。

【0035】結晶化アニールの手順としては、まず、室温から急速な昇温速度で最高温度まで加熱する。たとえば最高温度を $1000^{\circ}C$ とし、昇温速度は $+15^{\circ}C/秒$ とする。次に、最高温度で5分間程度保ち、電源を切り、放冷する。この際、 $400^{\circ}C$ 以下では冷却速度が下がるため、窒素ガスを強制的に送り込んで試料を冷却する。この、急速冷却は、酸素が徐々に取り込まれ、 $O$ 元素の組成比が揺らぐことを抑制する効果も有する。

【0036】図4は、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ に関して、 $Ca$ 組成 $x$ を $0.1 \sim 0.5$ まで変えた時の抵抗率の温度依存性を示す。どの組成においても、低温側（ $200K$ 程度以下）で金属的に抵抗率が徐々に増大し、 $200K$ を超える付近より、急激に増大して金属-絶縁体転移を起こす。転移後は、絶縁体的に抵抗率は徐々に減衰していく。ここで、注目すべきは、 $x$ が $0.2$ や $0.1$ に

おいてさえ、このような傾向が保持されていることである。

【0037】図5は、同じ組成の性能指数 $TCR$ の温度依存性を示す。この値は、抵抗率の微分に比例するので、金属-絶縁体転移点において最も大きな値をとる。たとえば、 $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ 薄膜は、金属-絶縁体転移温度 $T_c \approx 235K$ で、 $TCR \sim 20\%$ 以上もの高い値を得ることができた。なお、図5に示す $TCR$ の大きさには、とくに強い組成依存性があるが $Ca$ 組成比 $x = 0.4$ のみが、特に良い特性を示すというわけではなく、本実施形態に示す作製条件における結果である。他の組成でも、作製の諸条件の最適化を行う事により、十分な $TCR$ 特性が得られると考えられる。

【0038】また、図6は、同じ組成の $002$ 反射を用いたX線回折強度曲線である。 $Ca$ 組成比 $x$ が大きくなるにつれて、X線回折強度ピークは高角度側にシフトし、格子定数が小さくなっていく様子がわかる。なお、化学組成は、薄膜を硝酸と過酸化水素水の混合液で溶解し、ICP（プラズマ発光分光分析）法を用いて決定した。

【0039】次に、本願発明により得られた $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ に関する $T_c$ の組成依存性を従来例と比較して図1に示す。図中の曲線は、従来のバルク試料を用いたキュリー点、ネール点等の磁気転移点の組成変化を示し、また、白菱形印で従来の金属-絶縁体相転移点 $T_c$ の組成変化を示す。図1に示すように、従来は、 $Ca$ 組成比 $x \sim 1/3$ 付近に磁気転移点および金属-絶縁体転移点 $T_c$ の極大をもつことがわかる。

【0040】一方、本願発明によるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜において、黒三角印で示す結晶化アニールの最高温度 $1000^{\circ}C$ で作製した薄膜では、 $Ca$ 組成比 $x = 0.5$ まで $T_c$ は単調に増大する事がわかった。これは、急速な冷却を行うことで、従来の結果に比べて酸素が不足した状態になり、 $Ca$ ドーピングによってキャリアのドーピング量を最適化しているためと考えられる。また、従来例では、 $x < 0.2$ で強磁性金属相（FM）が消失し、絶縁体相（FI又はPI）に転移するのに対し、本試料では $x = 0.1$ でも金属-絶縁体相転移がみられる。

【0041】これは、X線回折結果からもわかるように、薄膜化に伴い、大きな格子を持つ基板の効果で、薄膜の結晶格子が面内方向に引き伸ばされたような変形を受けた結果、正方晶系に歪むためと考えられる。

【0042】すなわち、本願発明による薄膜では、従来より金属-絶縁体相転移する $Ca$ 組成比の領域が広くなり、 $Ca$ 組成比 $x = 0.1 \sim 0.5$ の全領域で相転移が起こることが分かった。さらに、その $T_c$ 温度も電子冷却（例えば、ヘルチエ素子などを用いる）温度範囲である $-60^{\circ} \sim 0^{\circ}C$ の範囲で相転移が起こっていることがわかった。よって、従来より、簡便な電子冷却という方



法を用いることにより、本願薄膜を絶縁体-相転移特性を利用した赤外線検出素子などに用いることが可能となった。

【0043】また、本願発明によるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜において、結晶化アニールの最高温度を900℃に変更した以外は、上述の作製方法と同様に作製した、図1に黒丸印で示す薄膜では、Ca組成比 $x=0.2\sim0.4$ で、金属-絶縁体相転移温度 $T_c$ が従来より $\sim 50\text{K}$ 以上高い物が得られ、性能指数 $\text{TCR}$  ( $=|d\log\rho/dT|$ )も3%以上と大きくすることが可能となった。

【0044】＜実施形態2＞次に、キャリアドーパントとして、CaのかわりにSrを用いる以外は、第1の実施形態と同様の製法で作製された $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (上記と同様に、正確に記載すると、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 、 $\delta:-0.1$ から0と表される)に関する第2の実施形態について、図7、図8を用いて説明する。

【0045】図7は、Sr組成比 $y=0.05, 0.185, 0.3$ と変えた時の抵抗率の温度依存性を示す。図4と同様に、低温側で金属的に温度と共に緩やかに増大した抵抗率は、金属-絶縁体転移点で急峻に増大する。とりわけ、 $x=0.05$ においてもこのような金属-絶縁体転移が観測される。また、図8は、同じ組成の性能指数 $\text{TCR}$ の温度依存性である。さらに、図2は、金属-絶縁体相転移温度 $T_c$ のSr組成依存性を、従来例のデータとともに示してある。図8より、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においては、Sr組成比 $y=0.05\sim0.3$ までの範囲で $\text{TCR}\sim 5\%$ 以上を示す事が分かる。特に $y=0.185$ では、室温に近い290Kの温度で、 $\text{TCR}\sim 5.5\%$ の良好な性能指数が得られた。

【0046】ここで、図2に従来のバルク体を用いた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ での金属-絶縁体相転移温度(曲線2)と本願薄膜の金属-絶縁体相転移温度(曲線1)とを比較して示す。

【0047】図中のAFI, FI, FMはそれぞれ、反強磁性絶縁体、強磁性絶縁体、強磁性金属を示し、また、PI, PMはそれぞれ、常磁性絶縁体、常磁性金属を示している。さらに、 $T_n$ ,  $T_c$ は、ネール点、キュリー点を示し、また、 $T_s$ は斜方晶相(O相)から菱面体相(R相)への構造転移点を示す。

【0048】従来のもので、 $y=0.185$ 以下では金属相(FM)は存在せず、絶縁体相(FI又はPI)が形成されてしまうのに対して、本願による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ではSr組成比 $y$ が0.05程度までの小さい組成比においても、良好な金属相が得られている。そして、 $y=0.05$ においても金属-絶縁体相転移を示すのみならず、その相転移温度 $T_c$ そのものが、従来のものに比較して $\sim 100^\circ\text{C}$ 以上も高くなることがわかった。

【0049】すなわち、本願発明による薄膜では、従来

より金属-絶縁体相転移するSr組成比の領域が広くなり、Sr組成比 $y=0.05\sim0.185$ の全領域で相転移が起こることが分かった。さらに、その $T_c$ 温度も電子冷却(例えば、ヘルチエ素子などを用いる)温度範囲である $-60^\circ\sim 0^\circ\text{C}$ の範囲で相転移が起こっていることがわかった。よって、従来より、簡便な方法により、本願薄膜を絶縁体-相転移特性を利用した赤外線検出素子などに用いることが可能となった。

【0050】さらに、上記、薄膜を4結晶の分光結晶を用いて単色化、平行化されたX線ビームを用いてX線回折の逆格子マッピングを行い、結晶構造を決定した。この結果、どの化学組成においても、基板に束縛されて格子歪みをうけた正方晶系を示し、従来(曲線3は結晶構造相転移が起きる点を結んだ曲線である)、Sr組成比 $y=0.185\sim0.25$ の領域でおきていたような斜方晶相(O相)から菱面体相(R相)への構造相転移は観測されなかった。

【0051】即ち、本願発明による金属-絶縁体転移はどの組成領域においても、スピンのみが寄与するヒステリシスを持たない2次的なものである事が分かった。

【0052】＜実施形態3＞次に、結晶化アニールの手順を変える以外は、第1の実施形態と同様の製造方法で作製された $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ に関する第3の実施形態について、図9、10を用いて説明する。

【0053】結晶化アニールプロセスは、冷却速度が遅いほど結晶化は進む傾向にあり、たとえば、図10に示すように、X線回折強度において、 $-3^\circ\text{C}/\text{分}$ の場合は、 $-9^\circ\text{C}/\text{分}$ の場合と比べて約2倍の回折強度が得られた。また、X線回折ピークが高角度側にシフトすることから、格子が小さくなること、即ち、酸素が多く取り込まれることがわかった。以上のようにして形成された $\text{La}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ 薄膜は、結晶化直後の状態でも、金属-絶縁体転移温度 $T_p\approx 290\text{K}$ を得ることができた。焼結体によるスパッタ成膜で形成された( $\text{La}, \text{Ca}$ ) $\text{MnO}_3$ 薄膜の場合は $T_p\approx 240\text{K}$ 程度であるから、ゾル-ゲル法を用いることが、 $T_p$ を上昇させるのに有効であることがわかる。

【0054】本発明では、さらに $T_p$ を上昇させるために、再度RTA法による加熱処理(以下「酸化アニール」と略す)をおこなった。導入ガスは $\text{N}_2\text{O}$ で、最高温度は $800^\circ\text{C}$ で10分間、徐冷速度は $-3^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。図9に、酸化アニールの回数による $T_p$ の変化を示す。図中に示すのは、Cが結晶化のみを行った場合であり、 $\text{C}+\text{PA}\times 1$ が、酸化アニール(ポストアニール)を1回行った場合であり、 $\text{C}+\text{PA}\times 2$ が、酸化アニール(ポストアニール)を1回と徐冷を行った後、再度その酸化アニールと徐冷を行ったものであり、 $\text{C}+\text{PA}\times 3$ も同様にその繰り返しである。また、 $\text{C}+\text{PA}$ ( $\text{N}_2$ )は、窒素雰囲気中にて、アニールを行った場合である。

【0055】図からも分かるように、酸素雰囲気下で、酸化アニール（ポストアニール）を繰り返すことによって $T_p$ は更に上昇し、 $T_p \approx 310\text{K}$ （縦軸0で横軸と交わる温度を指す）を得ることができた。

【0056】＜実施形態4＞上記のようにして、第2の実施形態により作製した薄膜を用いた非冷却型赤外線センサについて第4の実施形態として説明する。即ち、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜を膜厚200nmまで形成した後、赤外線検出部となる $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜をフォトレジストで保護し、保護されていない部分をA 10 rイオンビームで除去することにより、図11に示すようなブリッジの形状に加工する。ここで、ブリッジ部分の幅は約2 $\mu\text{m}$ 、長さは約30 $\mu\text{m}$ とした。最後に、真空中で電子ビームによりAgを約100nm蒸着して、電流電極と電圧電極を形成した。

【0057】このようにして得られた赤外線センサ（検出素子）を、動作温度を20℃で評価した。電流電極に定電流電源から30 $\mu\text{A}$ の一定電流を流した状態で、電圧を検出した。その結果、本実施形態においては、電圧雑音として、10Hzの周波数で80nV/Hz<sup>1/2</sup>の値が得られ、したがって、雑音等価電力として、4×10<sup>-11</sup>W/Hz<sup>1/2</sup>が得られた。

【0058】＜実施形態5＞さらに、第1の実施形態により作製した $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜を用いた電子冷却型赤外線センサについて、第5の実施形態として説明する。素子の作製は、実施形態4の $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜のかわりに $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ を用いる以外はすべて同様の作製プロセスを用いた。このようにして得られた赤外線センサの温度調整用ペルチェ素子を用いて、動作温度を-40℃で評価した。電流電極に定電流電源から30 $\mu\text{A}$ の一定電流を流した状態で、電圧を検出した。その結果、本実施形態においては、電圧雑音として、10Hzの周波数で23nV/Hz<sup>1/2</sup>の値が得られ、したがって、雑音等価電力として、1×10<sup>-11</sup>W/Hz<sup>1/2</sup>が得られた。

【0059】

【発明の効果】以上より明らかなように、本願発明によるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜は簡便な冷却方法によって、あるいは室温にて使用可能なものとなり、さらに、薄膜の組成の均一性による特性の向上、特に性能指数などの向上が可能となった。

【0060】また、本願発明によるペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜の製造方法によれば、比較的簡単な製

造方法によって、薄膜の組成の均一性を図ったり、性能特性の向上を図ることが可能となった。

【0061】さらに、本願発明の熱型赤外線検出素子は、赤外線入射による絶縁体（又は半導体）-金属相転移に伴う大きな抵抗変化を用い、高感度で有効波長域の広い熱型遠赤外線センサを室温もしくは負荷の小さな電子冷却機構をもちいて実現できた。また、高い性能指数をもつことから、ゲルマニウムなどの高価な光学部品をプラスチック等で代替えしたり、素子構造を簡略化したりするなど赤外線ビデオシステムを安価に供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ におけるCaの組成比xの変化に対する金属-絶縁体転移温度 $T_c$ の変化を従来例と比較して示す図である。

【図2】 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ におけるSrの組成比yの変化に対する金属-絶縁体転移温度 $T_c$ の変化を従来例と比較して示す図である。

【図3】結晶化アニール工程後の $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のX線回折強度の導入ガス種依存性を示す図である。

【図4】 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ におけるCa組成比xの変化に対する抵抗率の温度依存性を示す図である。

【図5】 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ におけるCa組成比xの変化に対する性能指数TCRの温度依存性を示す図である。

【図6】 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ におけるCa組成比xの変化に対するX線回折強度曲線を示す図である。

【図7】 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ におけるSr組成比yの変化に対する抵抗率の温度依存性を示す図である。

【図8】 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ におけるSr組成比yの変化に対する性能指数TCRの温度依存性を示す図である。

【図9】 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ における酸化アニールの回数による $T_p$ の変化を示す図である。

【図10】アニールの徐冷温度を変えたときのX線回折強度を示した図である。

【図11】本発明の赤外線検出素子の構造図である。

【符号の説明】

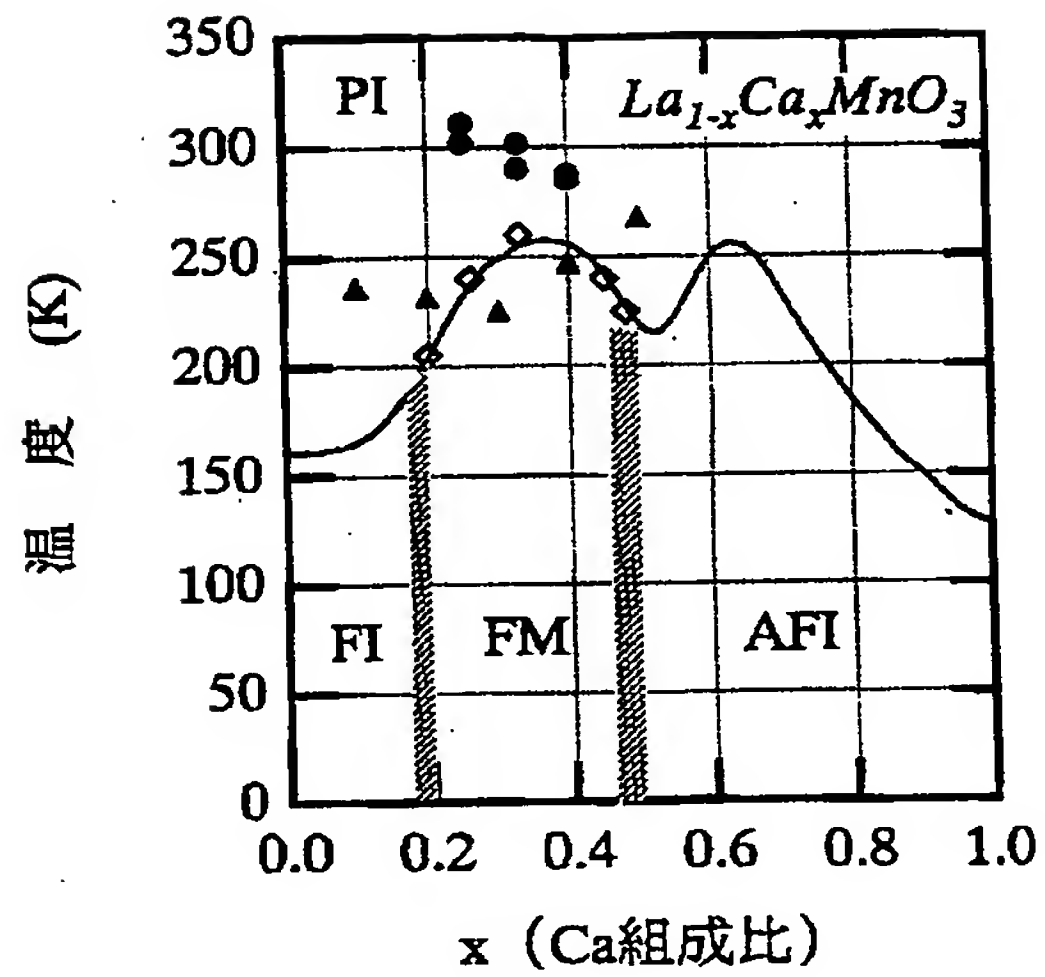
101 SrTiO<sub>3</sub>基板

102 ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜

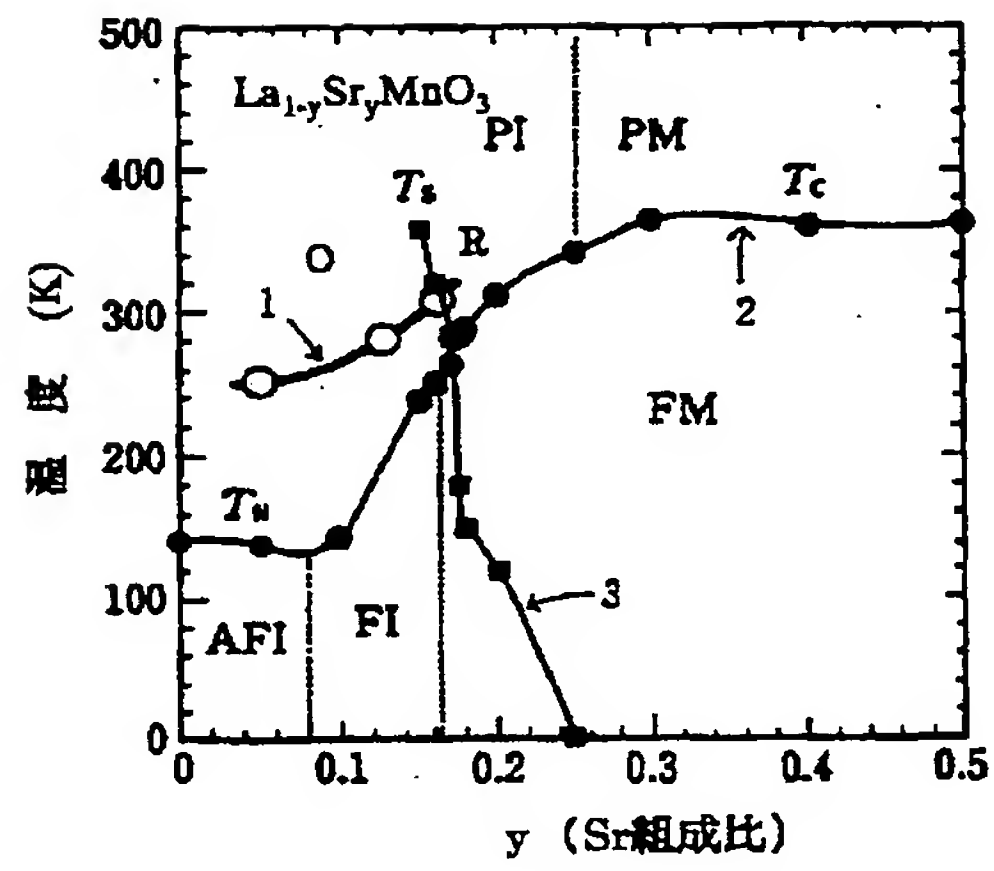
103 Ag電流電極

104 Ag電圧電極

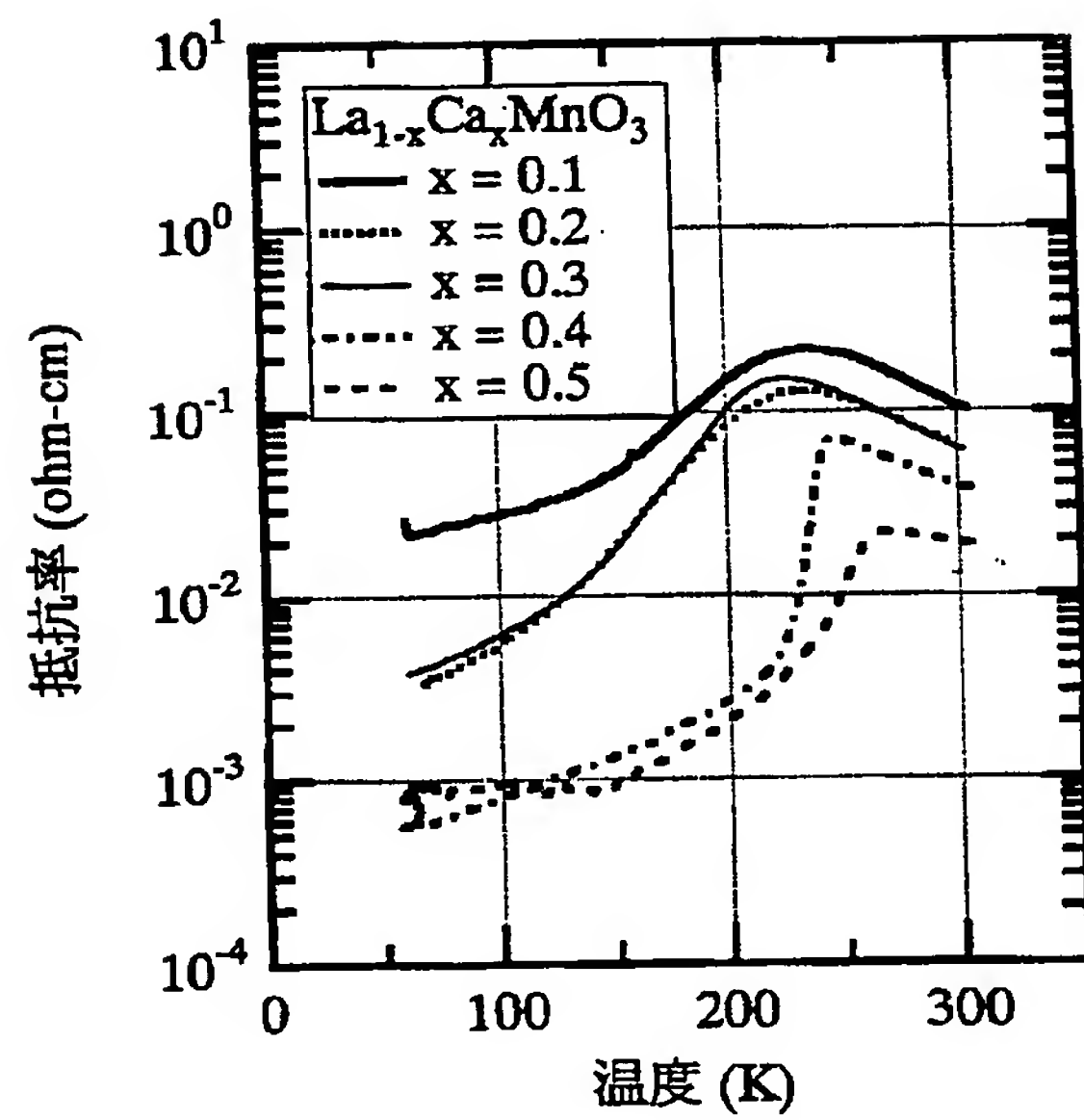
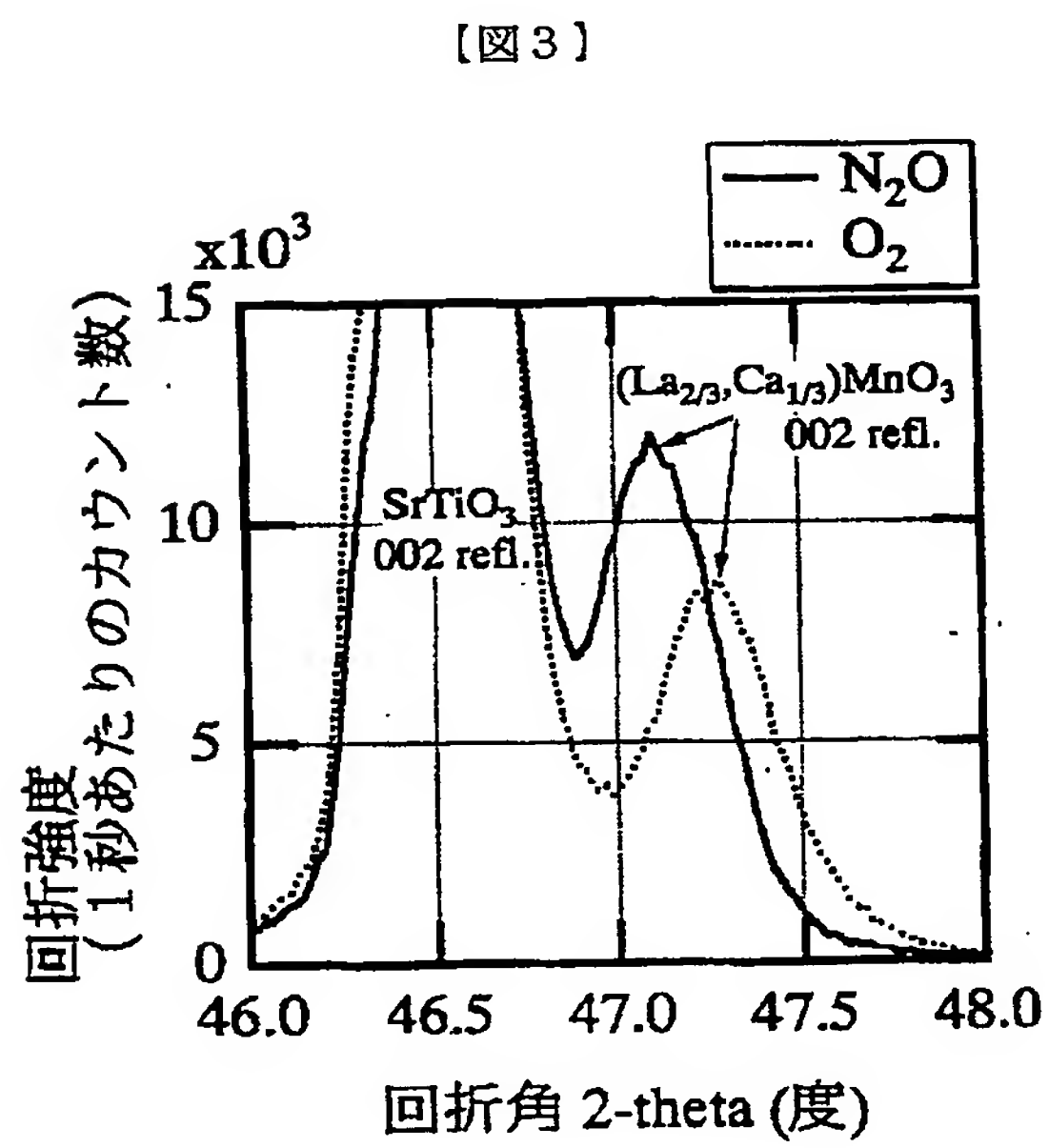
【図1】



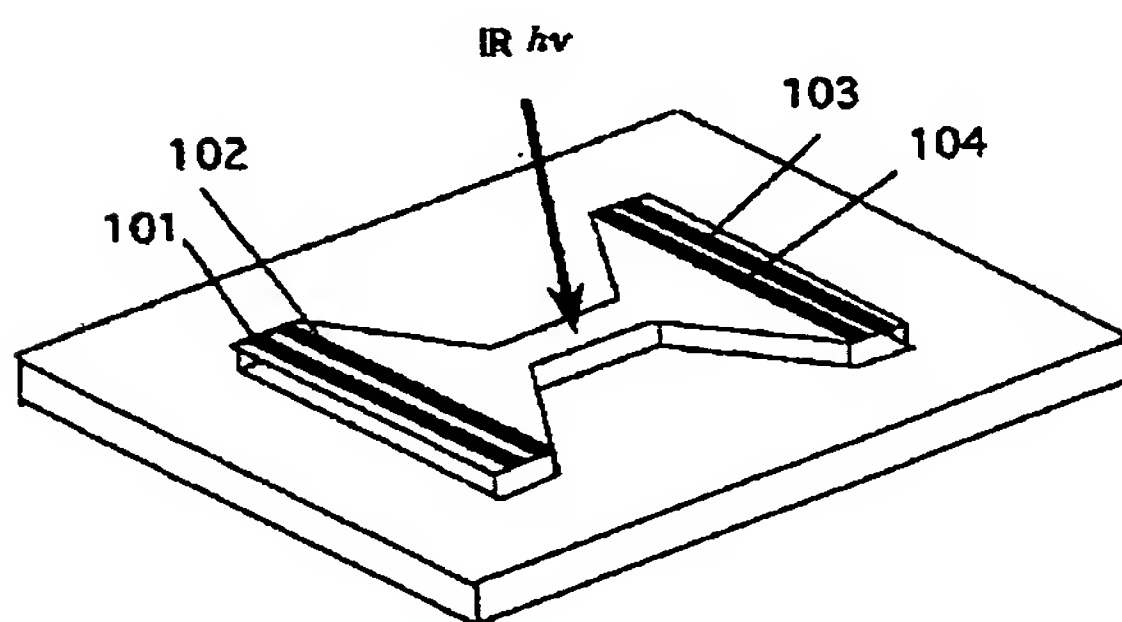
【図2】



【図4】

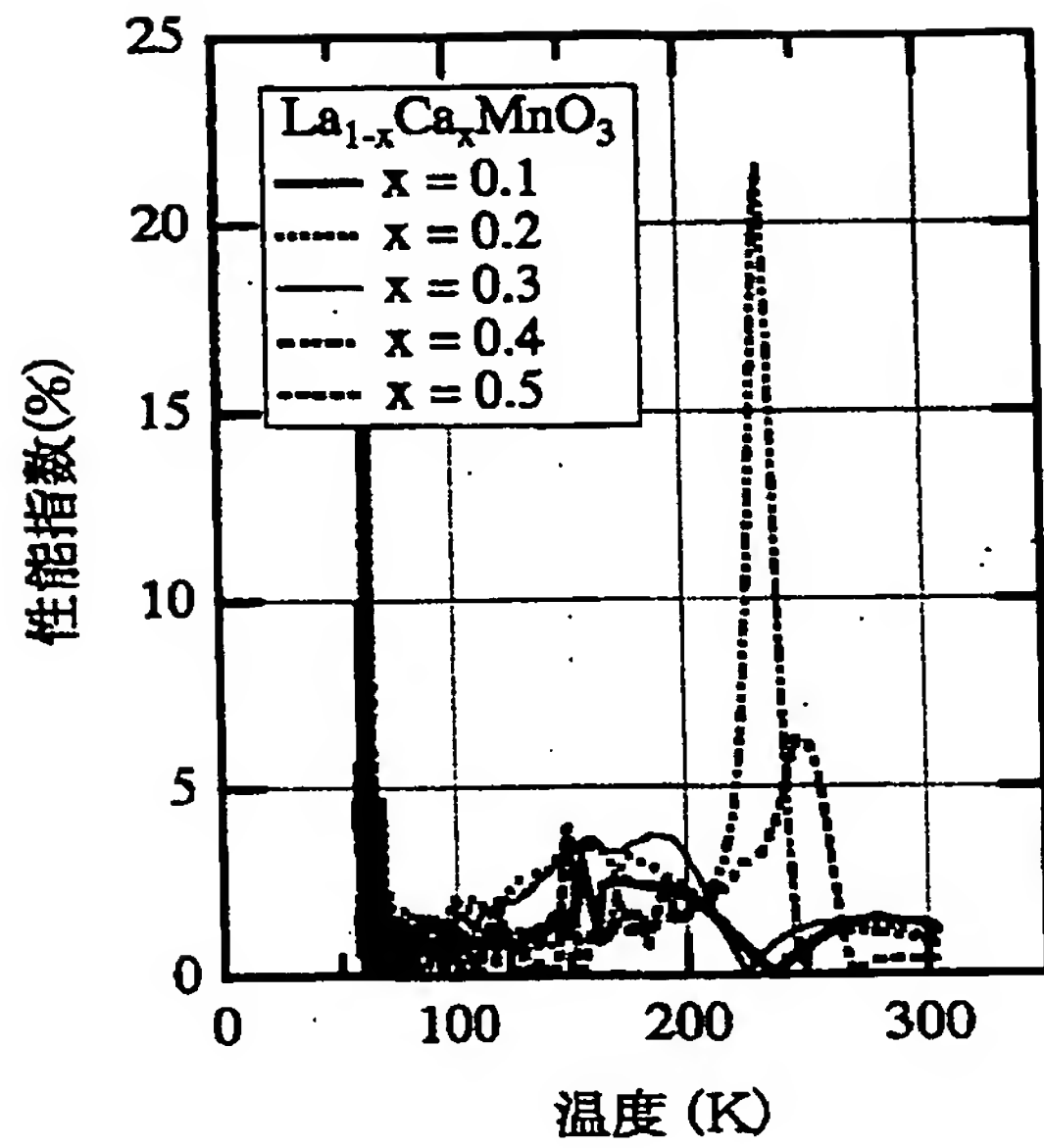


【図11】

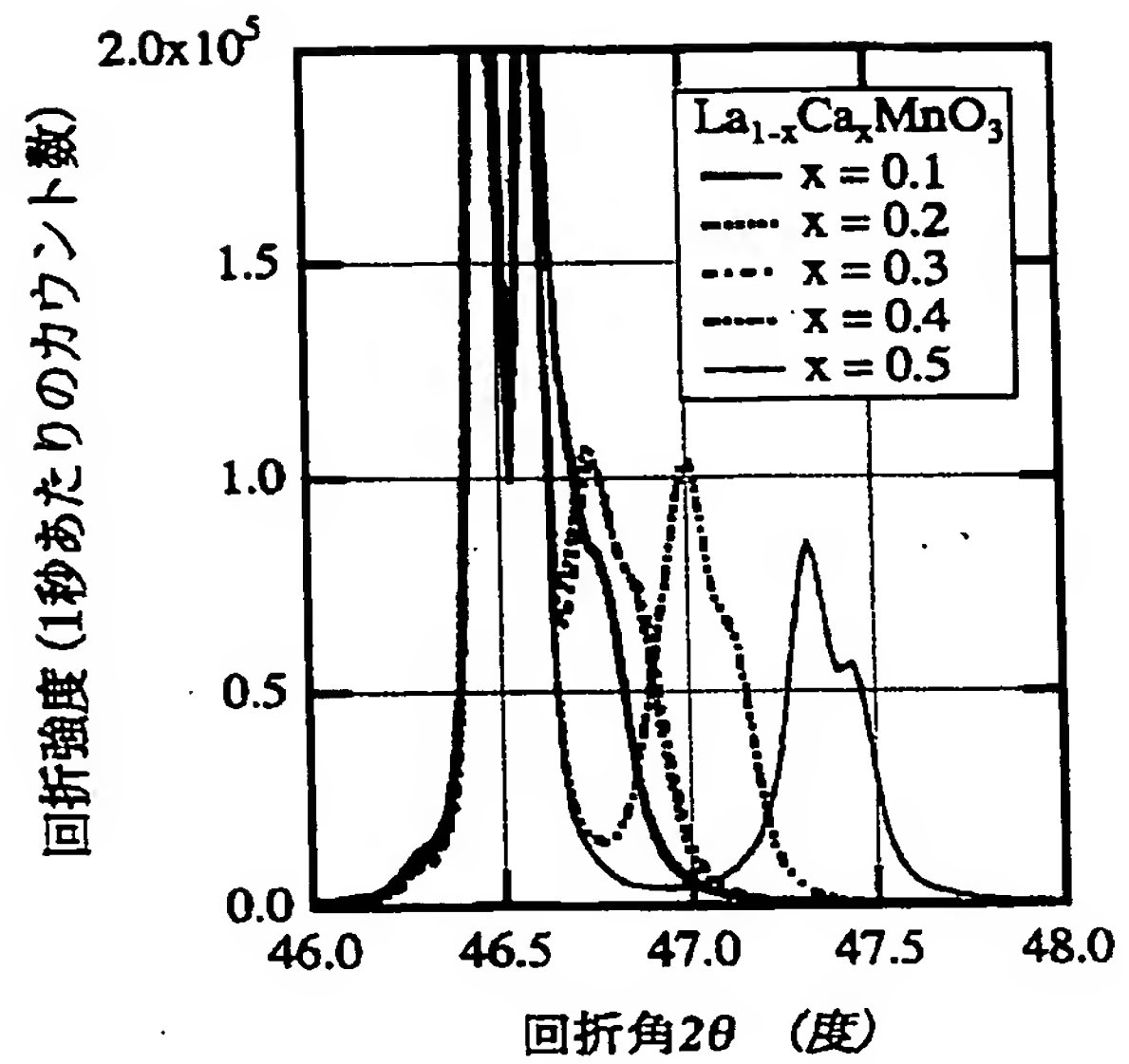




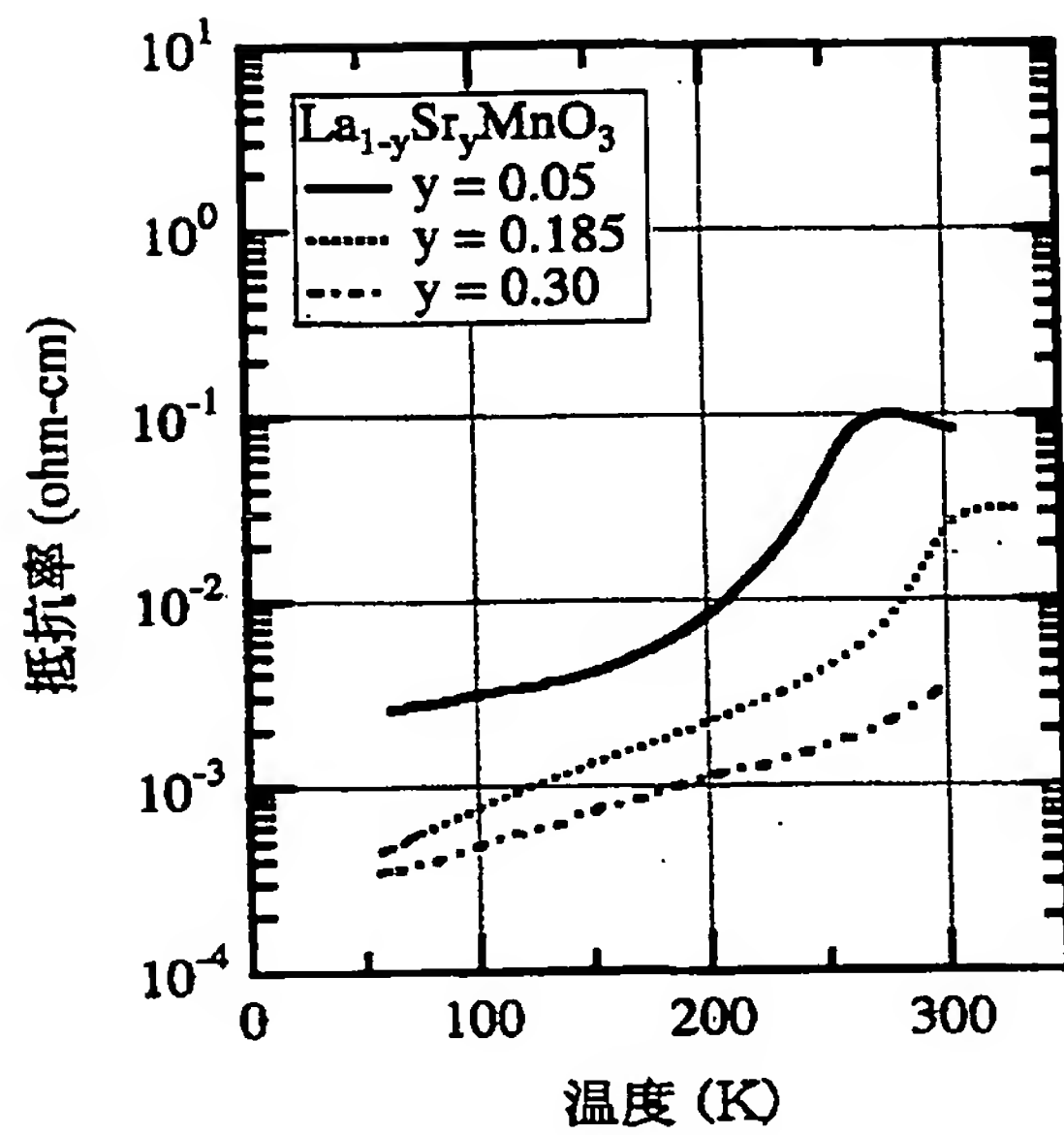
【図5】



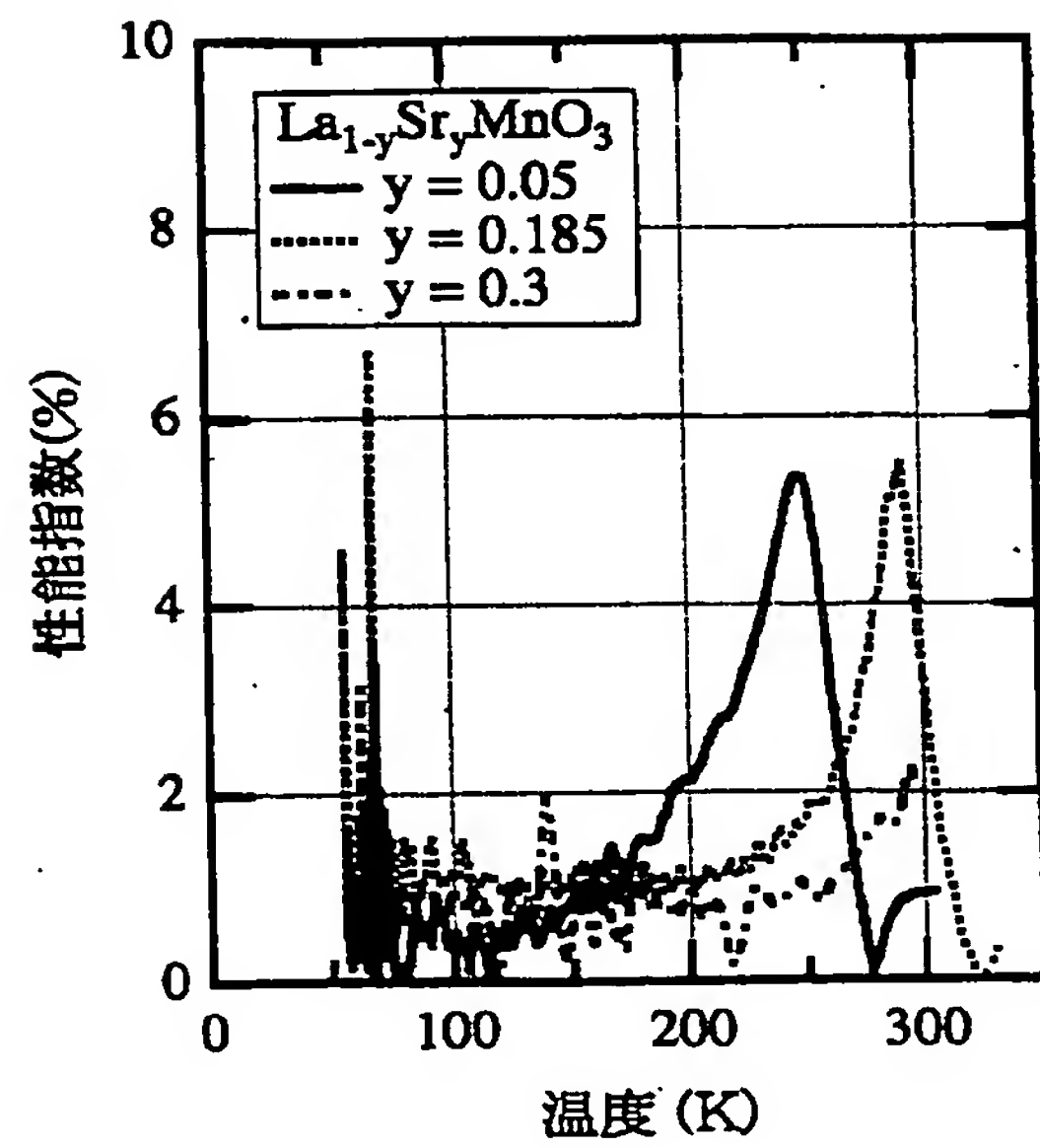
【図6】



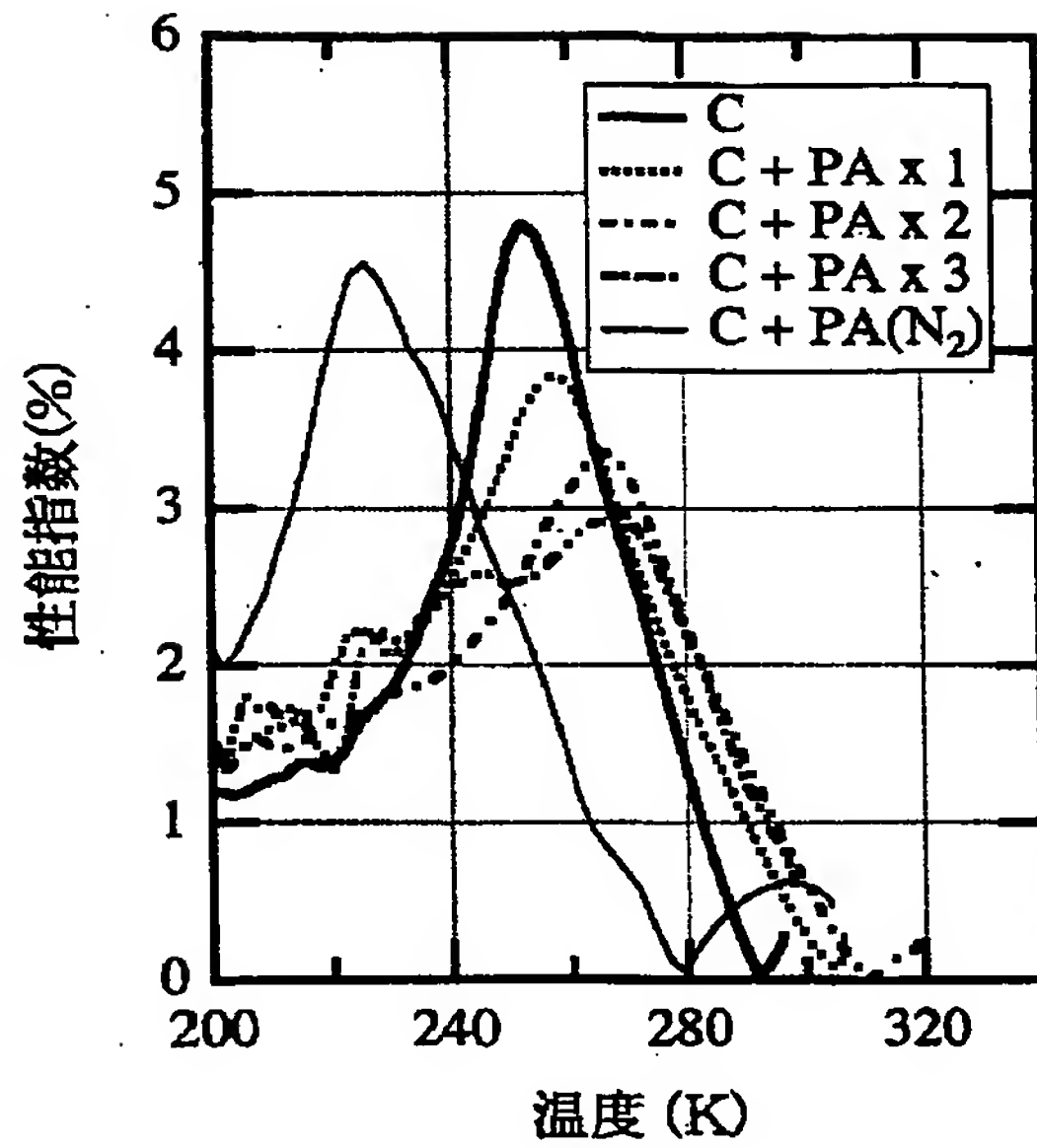
【図7】



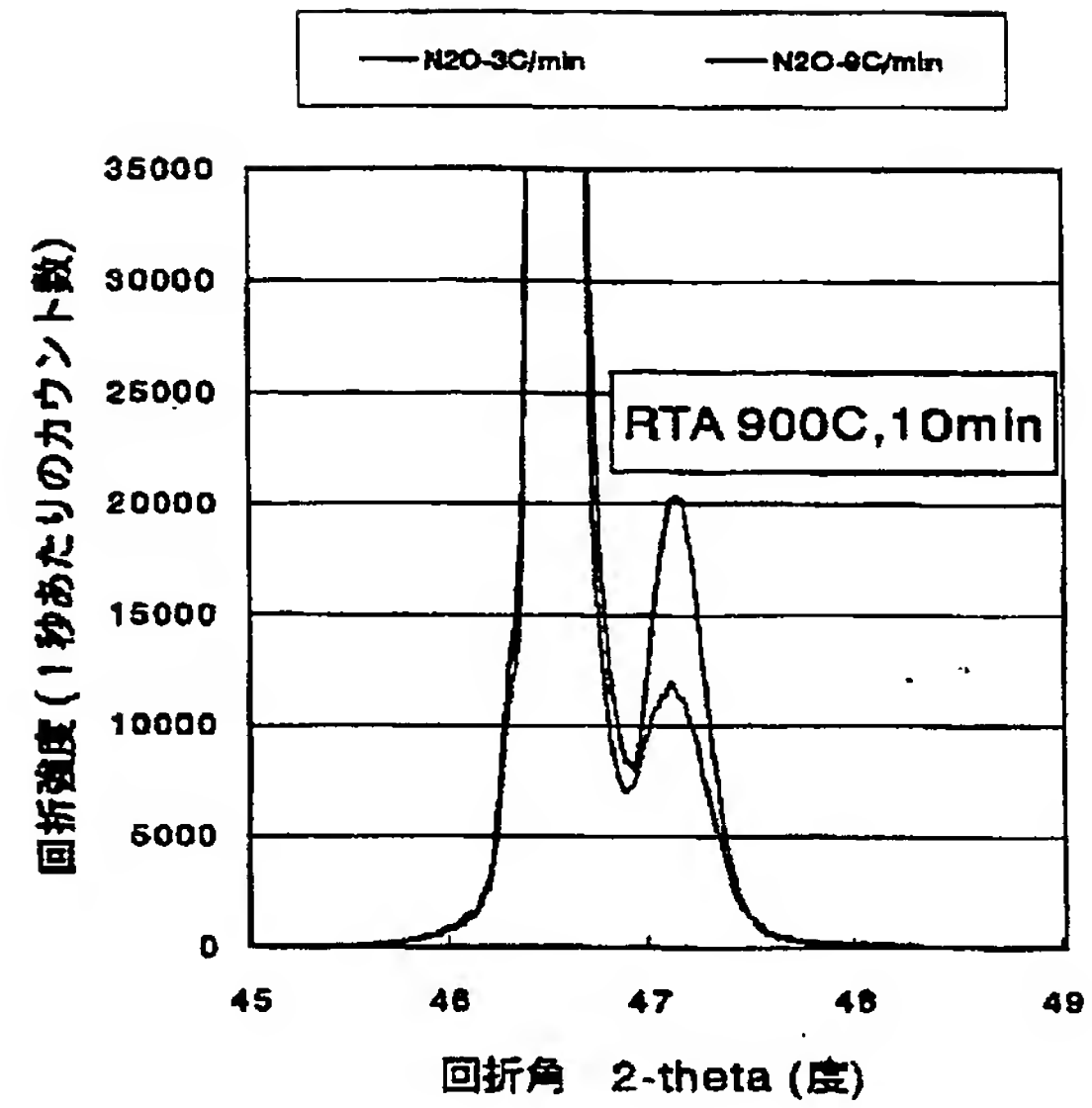
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 義広  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 野島 秀雄  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内